

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-190291

(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 2/16
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-390706

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.2000

(72)Inventor : SHINOHARA YASUO
TSUJIMOTO YOSHIFUMI

(54) SEPARATOR AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a lithium ion secondary battery where safety is improved, and the lithium ion secondary battery using the same.

SOLUTION: [1] A separator for the lithium ion secondary battery comprising a polyolefin porous membrane and a polyester resin porous membrane. [2] A separator for the lithium ion secondary battery comprising laminate of the polyolefin porous membrane and the polyester resin porous membrane. [3] The separator for the lithium ion secondary battery comprising laminate of the polyolefin porous film and the polyester resin porous film, and bonding both with an adhesive. [4] In a nonaqueous electrolyte lithium ion battery containing a positive electrode sheet, a separator, a nonaqueous electrolyte and a negative electrode sheet, the lithium ion secondary battery formed by using either one of the separators mentioned in [1] to [3] as the separator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-190291

(P2002-190291A)

(43) 公開日 平成14年7月5日 (2002.7.5)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード (参考)

H 0 1 M 2/16

H 0 1 M 2/16

L 5 H 0 2 1

10/40

10/40

Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-390706 (P2000-390706)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

(22) 出願日 平成12年12月22日 (2000.12.22)

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 篠原 泰雄

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 辻本 佳史

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セパレータおよびリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】さらに安全性が向上したリチウムイオン二次電池用セパレータおよびそれを用いたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】〔1〕ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とからなるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

〔2〕ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層してなるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

〔3〕ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層し、両者を接着剤で結合してなるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

〔4〕正極シート、セパレータ、非水電解液および負極シートを含む非水電解液リチウムイオン電池において、該セパレータとして前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のセパレータを用いてなるリチウムイオン二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とからなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項2】ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層してなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項3】ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層し、両者を接着剤で結合してなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項4】ポリオレフィン多孔質膜がポリプロピレン多孔質膜および／またはポリエチレン多孔質膜である請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項5】ポリエステル樹脂多孔質膜が不織布、紙または織布である請求項1～4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項6】ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよび／またはこれらの樹脂の共重合体からなる請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載のポリエステル樹脂多孔質膜の厚さが5～50 μm であり、その空隙率が40～95体積％であるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル樹脂多孔質膜が3デニール以下のポリエステル樹脂繊維を用いて、不織布、紙または織布にしてカレンダー処理してなるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項9】請求項1～8のいずれかに記載のポリエステル樹脂多孔質膜が3デニール以下のポリエステル樹脂繊維をバインダー繊維と混合して、得られた繊維を不織布、紙または織布にして加熱カレンダー処理してなるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項10】正極シート、セパレータ、非水電解液および負極シートを含む非水電解液リチウムイオン電池において、該セパレータとして請求項1～9のいずれかに記載のセパレータを用いてなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池用セパレータおよびそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯用電子機器や電池使用機器は、小型化が急速に進展しているが、それに伴いそれら電子機器の電源として使用される二次電池についても小型化、軽量化の要求が増えてきている。リチウムイオン二次電池は、高電圧、高エネルギー密度が期待されるの

で、そのような用途に用いられている。リチウムイオン二次電池において、正極と負極を隔絶するセパレータとして、ポリオレフィン製の多孔質膜が優れた特性を有するので、多用されている。しかしながら、さらに小型化と高エネルギー密度化が望まれている状況では、さらに安全性を高めることができるセパレータが要望されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、さらに安全性が向上したリチウムイオン二次電池用セパレータおよびそれを用いたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点をみて鋭意検討した結果、ポリオレフィン製の多孔質膜にポリエステル樹脂多孔質膜を組み合わせた場合、安全性がさらに向上することを見出し本発明に至った。

【0005】すなわち、本発明は、〔1〕ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とからなるリチウムイオン二次電池用セパレータに係るものである。

【0006】さらに、本発明は、〔2〕ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層してなるリチウムイオン二次電池用セパレータに係るものである。

【0007】さらに、本発明は、〔3〕ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層し、両者を接着剤で結合してなるリチウムイオン二次電池用セパレータに係るものである。

【0008】また、本発明は、〔4〕正極シート、セパレータ、非水電解液および負極シートを含む非水電解液リチウムイオン電池において、該セパレータとして前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のセパレータを用いてなるリチウムイオン二次電池に係るものである。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明を詳細に説明する。本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とからなることを特徴とする。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質膜とポリエチレンテレフタレート不織布とを積層してなることを特徴とする。また、本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とを積層し、両者を接着剤で結合してなることを特徴とする。

【0010】本発明におけるポリオレフィン多孔質膜は、ポリオレフィンからなる多孔質膜である。該多孔質膜の空隙の大きさ、または該空隙が円柱に近似できるときは円柱の直径（以下、孔径ということがある）は、3 μm 以下が好ましく、1 μm 以下がさらに好ましく、さらに好ましくは0.1 μm 以下である。該空隙の平均の

大きさまたは孔径が $3\mu\text{m}$ を超える場合には、正極や負極の主成分である炭素粉やその小片が脱落したときに、短絡しやすいなどの問題が生じる可能性がある。該ポリオレフィン多孔質膜の空隙率は、 $30\sim 80$ 体積%が好ましく、さらに好ましくは $40\sim 70$ 体積%である。このような範囲の場合には、電解液の保持量が充分であり、かつ該フィルムの強度も充分であり、またシャットダウン機能も充分であるので好ましい。該膜の厚みは、 $3\sim 30\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $5\sim 20\mu\text{m}$ である。このような範囲の場合には、シャットダウン機能が充分であり、高電気容量化が充分に達成できるので好ましい。

【0011】ポリオレフィンとしては、 $80\sim 180^\circ\text{C}$ で軟化し多孔質の空隙が閉塞され、かつ電解液に溶解しないポリオレフィンが好ましい。具体的には、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンなどのポリエチレン、ポリプロピレンなどから選ばれた少なくとも1種のポリオレフィンが挙げられる。該ポリオレフィン多孔質フィルムは、必要に応じて無機または有機の微粒子を含有することができる。

【0012】本発明におけるポリエステル樹脂多孔質膜は、電池の小型化の要望のために、厚さが $5\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $8\sim 20\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、その空隙率が $40\sim 95$ 体積%であることが好ましく、 $50\sim 80$ 体積%であることがさらに好ましい。ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよび/またはこれらの樹脂の共重合体が挙げられ、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。

【0013】本発明におけるポリエステル樹脂多孔質膜の形態は、不織布、紙または織布が挙げられる。該ポリエステル樹脂多孔質膜の原料繊維は、短繊維でも長繊維でもよく、得られる多孔質膜の厚さ、空隙率の観点より、3デニール以下のポリエステル樹脂繊維が好ましい。

【0014】該ポリエステル樹脂多孔質膜は、3デニール以下のポリエステル樹脂繊維を用いて、不織布、紙または織布にしてカレンダー処理して得られるものが厚さの点で好ましい。

【0015】さらに、該ポリエステル樹脂多孔質膜は、ポリエステル樹脂の組成または融点の異なる少なくとも2種類の繊維からなることが好ましい。具体的には、該ポリエステル樹脂多孔質膜は、3デニール以下のポリエステル樹脂繊維をバインダー繊維と混合して、得られた混合繊維を不織布、紙または織布にして加熱カレンダー処理して得られるものが好ましい。ここで、バインダー繊維としては、ガラス転移温度が 60°C 前後、例えば $50\sim 80^\circ\text{C}$ の樹脂からなる繊維が挙げられ、該樹脂からなる繊維としてポリエステル樹脂からなる繊維が挙げられ、特にポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維

が好ましい。さらに、該バインダー繊維として、高融点の樹脂が芯となり、芯の周囲を低融点の樹脂が被覆している繊維も挙げられる。

【0016】本発明のセパレータにおいて、ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜の積層方法には、種々の方法が可能である。2層の接合を行わず、単なる重ね合わせでも良いが、取扱い性の点からは積層固定の方が好ましい。固定方法としては、接着剤による方法、熱融着による方法などが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】本発明のリチウムイオン二次電池は、正極シート、セパレータ、非水電解液および負極シートを含む非水電解液リチウムイオン電池において、該セパレータとして前記のセパレータを用いてなることを特徴とする。本発明における正極シートは、正極活物質、導電材および結着剤を含む剤を集電体上に担持したものをを用いる。具体的には、該正極活物質として、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料を含み、導電材として炭素質材料を含み、結着剤として熱可塑性樹脂などを含むものを用いることができる。該リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、V、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移金属を少なくとも1種含むリチウム複合酸化物が挙げられる。中でも好ましくは、平均放電電位が高いという点で、コバルト/リチウム複合酸化物、ニッケルとニッケル以外の遷移金属またはアルミを含有するリチウムとの複合酸化物、などの $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造を母体とする層状リチウム複合酸化物、リチウムマンガンスピネルなどのスピネル型構造を母体とするリチウム複合酸化物が挙げられる。

【0018】該結着剤としての熱可塑性樹脂としては、ポリビニリデンフロライド、ビニリデンフロライドの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンの共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレンの共重合体、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレンの共重合体、熱可塑性ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。またこれらを用いる場合、溶液、エマルジョン、ホットメルトなどの形態による方法があるが、これらに限定されるものではない。

【0019】該導電剤としての炭素質材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなどが挙げられる。導電材として、それぞれ単独で用いてもよいし、例えば人造黒鉛とカーボンブラックとを混合して用いるといった複合導電材系を選択してもよい。本発明における負極としては、黒鉛、非晶質炭素等が挙げられる。

【0020】本発明のリチウムイオン電池で用いる非水電解質溶液としては、例えばリチウム塩を有機溶媒に溶

解させた非水電解質溶液を用いることができる。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などのうち1種または2種以上の混合物が挙げられる。リチウム塩として、これらの中でもフッ素を含む LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1 10 種を含むものを用いることが好ましい。

【0021】本発明の非水電解液で用いる有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、1, 2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、または上記の有機溶媒にフッ素置換基を導入したものをを用いることができるが、通常はこれらのうちの2種以上を混合して 20 用いる。

【0022】これらの中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネート、または環状カーボネートとエーテル類の混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートの混合溶媒としては、動作温度範囲が広く、負荷特性に優れ、かつ負極の活物質として天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を用いた場合でも難分解性であるという点で、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好まし 40 い。

【0023】本発明における負極シートとしては、例えばリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料、リチウム金属またはリチウム合金などを用いることができる。リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体などの炭素質材料、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブ・脱ドーブを行う酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物が挙げられる。炭素質材料として、電位平 50

坦性が高く、また平均放電電位が低いため正極と組み合わせた場合大きなエネルギー密度が得られるという点で、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を主成分とする炭素質材料が好ましい。

【0024】また、液体の電解質と組み合わせて用いる場合において、該液体の電解質がエチレンカーボネートを含有しないときには、ポリエチレンカーボネートを含有した負極を用いると、サイクル特性と大電流放電特性が向上するので好ましい。炭素質材料の形状は、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、または微粉末の凝集体などのいずれでもよく、必要に応じて結着剤としての熱可塑性樹脂を添加することができる。熱可塑性樹脂としては、ポリビニリデンフロライド、ポリビニリデンフロライドの共重合体、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレンの共重合体、熱可塑性ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。負極として用いられる酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物としては、例えばスズ酸化物を主体とした非晶質化合物のような、周期率表の13、14、15族を主体とした結晶質または非晶質の酸化物などが挙げられる。これらについても、必要に応じて導電材としての炭素質材料、結着剤としての熱可塑性樹脂を添加することができる。

【0025】本発明の非水電解液イオン電池で用いる負極集電体としては、Cu、Ni、ステンレスなどを用いることができるが、特にリチウムイオン電池においてはリチウムと合金を作り難く、かつ薄膜に加工しやすいという点でCuが好ましい。該負極集電体に負極活物質を含む合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法、または溶媒などを用いてペースト化し集電体上に塗布乾燥後プレスするなどして圧着する方法が挙げられる。

【0026】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を詳しく説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

〔試験方法の説明〕

【0027】フィルムの厚み測定方法：得られたフィルムの厚みはJIS規格 K7130-1992 に従い測定した。

空隙率：フィルムを一边の長さ10cmの正方形に切り取り、重量W(g)と厚みD(cm)を測定した。サンプル重量を真比重で割り、次式より空隙率(体積%)を求めた。

$$\text{空隙率}(\%) = 100 - \{ (W / \text{真比重} / D / 100) \times 100$$

圧壊試験方法：作成した電池の側周中央部を直径30mmの鉄製丸棒で電池の1/4径まで圧縮して、内圧上昇を調べた。

釘刺試験方法：作成した電池の側面から釘を刺して、電池の温度上昇を調べた。

【0028】実施例1

ポリオレフィン多孔質膜として、東燃株式会社製の厚さ16 μ mのポリエチレン多孔質膜（空隙率40%）を用いた。ポリエチレンテレフタレート不織布として、廣瀬製紙株式会社製の厚さ20 μ mのポリエチレンテレフタレート不織布（0132-HT-8、空隙率73%）を用いた。これらを積層してセパレータとして用いた。正極として、LiCoO₂を用い、負極として黒鉛を用いて、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池に対して、圧壊試験と釘刺試験を行なった。その結果を表1に示す。表1の圧壊試験において、×は、著しい内圧上昇が認められたことを示し、○は、穏やかな内圧上昇しか認められなかったことを示す。表1の釘刺試験において、×は、釘刺して著しい温度上昇が認められたことを示し、○は、釘刺して穏やかな温度上昇しか認められなかったことを示す。

【0029】実施例2

ポリオレフィン多孔質膜として、東燃株式会社製の厚さ16 μ mのポリエチレン多孔質膜（空隙率40%）を用いた。ポリエチレンテレフタレート不織布として、廣瀬製紙株式会社製の厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレート不織布（0132-HT-8H、空隙率54%）を用いた。これらを積層してセパレータとして用いた。正極として、LiCoO₂を用い、負極として黒鉛を用いて、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池に対して、圧壊試験と釘刺試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0030】実施例3

ポリオレフィン多孔質膜として、東燃株式会社製の厚さ16 μ mのポリエチレン多孔質膜（空隙率40%）を用いた。ポリエチレンテレフタレート不織布として、廣瀬製紙株式会社製の厚さ15 μ mのポリエチレンテレフタレート不織布（032-HT-8H、空隙率61%）を用いた。これらを積層してセパレータとして用いた。正極として、LiCoO₂を用い、負極として黒鉛を用いて、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池に対して、圧壊試験と釘刺試験を行なった。そ

の結果を表1に示す。

【0031】実施例4

ポリオレフィン多孔質膜として、東燃株式会社製の厚さ16 μ mのポリエチレン多孔質膜（空隙率40%）を用いた。ポリエチレンテレフタレート不織布として、廣瀬製紙株式会社製の厚さ11 μ mのポリエチレンテレフタレート不織布（012-HT-8H、空隙率47%）を用いた。これらを積層してセパレータとして用いた。正極として、LiCoO₂を用い、負極として黒鉛を用いて、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池に対して、圧壊試験と釘刺試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0032】比較例1

セパレータとして、東燃株式会社製の厚さ16 μ mのポリエチレン多孔質膜（空隙率40%）を用いる以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池に対して、圧壊試験と釘刺試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0033】比較例2

セパレータとして、東燃株式会社製の厚さ25 μ mのポリエチレン多孔質膜（空隙率40%）を用いる以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池に対して、圧壊試験と釘刺試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

	圧壊試験 (15mm/sec)	釘刺試験 (25mm/sec)
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
比較例1	×	×
比較例2	×	×

【0035】

【発明の効果】本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータを用いることにより、従来よりさらに安全性が向上したリチウムイオン二次電池が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 AA06 BB11 CC02 CC04 EE04
EE08 EE15 HH00 HH02 HH03
5H029 AJ12 AK03 AL02 AL04 AL06
AL07 AL08 AL12 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 CJ05 DJ04
DJ13 DJ15 EJ12 EJ14 HJ00
HJ04 HJ09

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The separator for rechargeable lithium-ion batteries characterized by consisting of polyolefine porous membrane and polyester resin porous membrane.

[Claim 2] The separator for rechargeable lithium-ion batteries characterized by coming to carry out the laminating of polyolefine porous membrane and the polyester resin porous membrane.

[Claim 3] The separator for rechargeable lithium-ion batteries which carries out the laminating of polyolefine porous membrane and the polyester resin porous membrane, and is characterized by coming to join both together with adhesives.

[Claim 4] The separator for rechargeable lithium-ion batteries according to claim 1 to 3 whose polyolefine porous membrane is polypropylene porous membrane and/or polyethylene porous membrane.

[Claim 5] The separator for rechargeable lithium-ion batteries according to claim 1 to 4 whose polyester resin porous membrane is a nonwoven fabric, paper, or textile fabrics.

[Claim 6] The separator for rechargeable lithium-ion batteries according to claim 1 to 5 with which polyester resin consists of a copolymer of polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalates, and/or these resin.

[Claim 7] The separator for rechargeable lithium-ion batteries the voidage of whose the thickness of polyester resin porous membrane according to claim 1 to 6 is 5-50 micrometers, and is 40 to 95 volume %.

[Claim 8] The separator for rechargeable lithium-ion batteries which polyester resin porous membrane according to claim 1 to 7 uses as a nonwoven fabric, paper, or textile fabrics, and comes to carry out calender processing using polyester resin fiber 3 deniers or less.

[Claim 9] The separator for rechargeable lithium-ion batteries which polyester resin porous membrane according to claim 1 to 8 mixes polyester resin fiber 3 deniers or less with binder fiber, uses the obtained fiber as a nonwoven fabric, paper, or textile fabrics, and comes to carry out heating calender processing.

[Claim 10] The rechargeable lithium-ion battery characterized by coming to use a separator according to claim 1 to 9 as this separator in the nonaqueous electrolyte lithium ion battery containing a positive-electrode sheet, a separator, nonaqueous electrolyte, and a negative-electrode sheet.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the rechargeable lithium-ion battery which used the separator for rechargeable lithium-ion batteries, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, although the miniaturization is progressing quickly, the demand of a miniaturization and lightweight-izing of a cell use device [a portable electronic device or] has been increasing also about the rechargeable battery used as a power source of these electronic equipment in connection with it. Since the high voltage and a high energy consistency are expected, the rechargeable lithium-ion battery is used for such an application. In the rechargeable lithium-ion battery, since it has the property excellent in the porous membrane made from polyolefine as a separator isolated in a positive electrode and a negative electrode, it is used abundantly. However, the separator which can raise safety further was demanded in the situation that a miniaturization and high energy consistency-ization are desired further.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the rechargeable lithium-ion battery using the separator for rechargeable lithium-ion batteries and it whose safety improved further.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons resulted that safety improved further in header this invention, when polyester resin porous membrane was combined with the porous membrane made from polyolefine, as a result of seeing the above-mentioned trouble and examining it wholeheartedly.

[0005] That is, this invention relates to the separator for rechargeable lithium-ion batteries which consists of [1] polyolefine porous membrane and polyester resin porous membrane.

[0006] Furthermore, this invention relates to the separator for rechargeable lithium-ion batteries which comes to carry out the laminating of [2] polyolefine porous membrane and the polyester resin porous membrane.

[0007] Furthermore, this invention carries out the laminating of [3] polyolefine porous membrane and the polyester resin porous membrane, and relates to the separator for rechargeable lithium-ion batteries which comes to join both together with adhesives.

[0008] Moreover, this invention relates to the rechargeable lithium-ion battery which comes to use the separator of a publication for either of aforementioned [1]- [3] as this separator in the nonaqueous electrolyte lithium ion battery containing [4] positive-electrode sheet, a separator, nonaqueous electrolyte, and a negative-electrode sheet.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Next, this invention is explained to a detail. The separator for rechargeable lithium-ion batteries of this invention is characterized by consisting of polyolefine porous membrane and polyester resin porous membrane. Furthermore, it is characterized by the separator for

rechargeable lithium-ion batteries of this invention coming to carry out the laminating of polyolefine porous membrane and the polyethylene terephthalate nonwoven fabric. Moreover, the separator for rechargeable lithium-ion batteries of this invention carries out the laminating of polyolefine porous membrane and the polyester resin porous membrane, and is characterized by coming to join both together with adhesives.

[0010] The polyolefine porous membrane in this invention is porous membrane which consists of polyolefine. When the magnitude of an opening or this opening of this porous membrane can resemble a cylinder, a cylindrical diameter (it may be hereafter called an aperture) has desirable 3 micrometers or less, and 1 micrometer or less is 0.1 micrometers or less still more desirable still more preferably. When the average magnitude or the aperture of this opening exceeds 3 micrometers and the carbon powder which is the principal component of a positive electrode or a negative electrode, and its wafer drop out, the problem of being easy to connect too hastily may arise. 30 - 80 volume % of the voidage of this polyolefine porous membrane is 40 to 70 volume % desirable still more preferably. Since the amount of maintenance of the electrolytic solution is enough in the case of such range, the reinforcement of this film also has it and a shutdown function also has it, it is desirable. [enough for it] [enough for it] 3-30 micrometers is desirable still more desirable, and the thickness of this film is 5-20 micrometers. In the case of such range, a shutdown function is enough, and since high electric capacity-ization can fully attain, it is desirable.

[0011] The polyolefine which it softens at 80-180 degrees C, and a porous opening is blockaded as polyolefine, and does not dissolve in the electrolytic solution is desirable. Specifically, at least one sort of polyolefines chosen from polyethylene, such as low density polyethylene, high density polyethylene, and ultra high molecular weight polyethylene, polypropylene, etc. are mentioned. This polyolefine porosity film can contain an inorganic or organic particle if needed.

[0012] Because of the request of a miniaturization of a cell, it is still more desirable that it is 8-20 micrometers, it is desirable that thickness is 5-50 micrometers, and it is [as for the polyester resin porous membrane in this invention, it is desirable that the voidage is 40 to 95 volume %, and] still more desirable that it is 50 to 80 volume %. As polyester resin, the copolymer of polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalates, and/or these resin is mentioned, and polyethylene terephthalate is desirable.

[0013] As for the gestalt of the polyester resin porous membrane in this invention, a nonwoven fabric, paper, or textile fabrics is mentioned. A staple fiber or continuous glass fiber is sufficient as the raw material fiber of this polyester resin porous membrane, and its polyester resin fiber 3 deniers or less is more desirable than the thickness of the porous membrane obtained, and the viewpoint of voidage.

[0014] As for this polyester resin porous membrane, what makes it a nonwoven fabric, paper, or textile fabrics, and is obtained by carrying out calender processing using polyester resin fiber 3 deniers or less is desirable in respect of thickness.

[0015] Furthermore, as for this polyester resin porous membrane, it is desirable to consist of at least two kinds of fiber from which the presentation of polyester resin or the melting point differs. As for this polyester resin porous membrane, specifically, what mixes polyester resin fiber 3 deniers or less with binder fiber, uses the obtained mixed fiber as a nonwoven fabric, paper, or textile fabrics, and is obtained by carrying out heating calender processing is desirable. The fiber which the fiber which glass transition temperature becomes from the resin which is 50-80 degrees C around 60 degrees C as binder fiber here is mentioned, and the fiber which consists of polyester resin as fiber which consists of this resin is mentioned, and especially consists of a polyethylene terephthalate fiber is desirable.

Furthermore, as this binder fiber, high-melting resin serves as the heart and the fiber with which the resin of a low-melt point point has covered the perimeter of the heart is also mentioned.

[0016] In the separator of this invention, various approaches are possible to the laminating approach of polyolefine porous membrane and polyester resin porous membrane. Although two-layer junction may not be performed but mere superposition is sufficient, it is more desirable to carry out laminating immobilization from the point of handling nature. Although the approach by adhesives, the approach by thermal melting arrival, etc. are mentioned as the fixed approach, this invention is not limited to these.

[0017] The rechargeable lithium-ion battery of this invention is characterized by coming to use the aforementioned separator as this separator in the nonaqueous electrolyte lithium ion battery containing a positive-electrode sheet, a separator, nonaqueous electrolyte, and a negative-electrode sheet. What supported the mixture containing positive active material, electric conduction material, and a binder on the charge collector is used for the positive-electrode sheet in this invention. Specifically, what contains thermoplastics etc. as a binder can be used as this positive active material including a carbonaceous ingredient including the ingredient in which a dope and a dedope of a lithium ion are possible as electric conduction material. As an ingredient in which a dope and a dedope of this lithium ion are possible, the lithium multiple oxide containing at least one sort of transition metals, such as V, Mn, Fe, Co, and nickel, is mentioned. The lithium multiple oxide which uses as a parent spinel type structures which use as a parent α - NaFeO_2 mold structures, such as a multiple oxide with the lithium which contains the transition metals or aluminum other than cobalt / lithium multiple oxide, nickel, and nickel in that average discharge potential is high preferably especially, such as a stratified lithium multiple oxide and a lithium manganese spinel, is mentioned.

[0018] As thermoplastics as this binder, the copolymer of a copolymer [of polyvinylidene fluoride and vinylidene fluoride], polytetrafluoroethylene, and tetrafluoroethylene-hexa FURORO propylene, the copolymer of tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether, the copolymer of ethylene-tetrafluoroethylene, the copolymer of vinylidene fluoride-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene, thermoplastic polyimide, polyethylene, polypropylene, etc. are mentioned. Moreover, although there is an approach by gestalten, such as a solution, an emulsion, and hot melt, when using these, it is not limited to these.

[0019] As a carbonaceous ingredient as this electric conduction agent, a natural graphite, an artificial graphite, corks, carbon black, etc. are mentioned. As electric conduction material, you may use independently, respectively and the compound electric conduction material system of mixing and using an artificial graphite and carbon black, for example may be chosen. A graphite, amorphous carbon, etc. are mentioned as a negative electrode in this invention.

[0020] As a nonaqueous electrolyte solution used with the lithium ion battery of this invention, the nonaqueous electrolyte solution made to dissolve lithium salt in an organic solvent for example can be used. As lithium salt, one sort or two sorts or more of mixture is mentioned among LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ and $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, low-grade aliphatic-carboxylic-acid lithium salt, LiAlCl_4 , etc. It is desirable to use LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 and LiBF_4 which contain a fluorine also in these, LiCF_3SO_3 , and the thing containing at least one sort chosen from the group which consists of $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ as lithium salt.

[0021] As an organic solvent used by the nonaqueous electrolyte of this invention For example, propylene carbonate, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, Diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, 4-trifluoromethyl -1, 3-dioxolane-2-ON, Carbonate, such as 1 and 2-JI (methoxycarbonyloxy) ethane; 1, 2-dimethoxyethane, 1, 3-dimethoxypropane, the pentafluoro propylmethyl ether, 2,2,3,3-tetrafluoropropyldifluoromethylether, Ether, such as a tetrahydrofuran and 2-methyl tetrahydrofuran; Methyl formate, Ester, such as methyl acetate and gamma-butyrolactone; An acetonitrile, Nitril, such as butyronitrile; N,N-dimethylformamide, amides [, such as N,N-dimethylacetamide,]; -- carver mate [, such as 3-methyl-2-oxazolidone,]; -- a sulfolane -- Although sulphur-containing compounds, such as dimethyl sulfoxide, 1, and 3-propane ape ton, or the thing which introduced the fluorine substituent into the above-mentioned organic solvent can be used, two or more of sorts of these are usually mixed and used.

[0022] Also in these, the mixed solvent containing carbonate is desirable and the mixed solvent of annular carbonate, un-annular carbonate or annular carbonate, and ether is still more desirable. As a mixed solvent of annular carbonate and un-annular carbonate, an operational temperature range is wide and the mixed solvent which contains ethylene carbonate, dimethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate in that it is difficulty resolvability even when it excels in a load characteristic and graphite ingredients, such as a natural graphite and an artificial graphite, are used as an active material of a negative electrode is desirable.

[0023] As a negative-electrode sheet in this invention, the ingredient which can dedope [a dope and] a lithium ion, a lithium metal, or a lithium alloy can be used, for example. As an ingredient in which a dope and a dedope of a lithium ion are possible, chalcogen compounds which perform the dope and dedope of a lithium ion with potential lower than carbonaceous ingredients, such as a natural graphite, an artificial graphite, corks, carbon black, pyrolytic carbon, a carbon fiber, and an organic high molecular compound baking object, and a positive electrode, such as an oxide and a sulfide, are mentioned. The carbonaceous ingredient which uses graphite ingredients, such as a natural graphite and an artificial graphite, as a principal component highly [potential surface smoothness] as a carbonaceous ingredient in that big energy density is obtained when it combines with a positive electrode, since average discharge potential is low is desirable.

[0024] Moreover, if the negative electrode containing polyethylene carbonate is used when using combining the electrolyte of a liquid and the electrolyte of this liquid does not contain ethylene carbonate, since a cycle property and a high current discharge property will improve, it is desirable. Any, such as floc of a thin film integrated circuit like a natural graphite, a globular shape like a meso carbon micro bead, fibrous [like graphitized-carbon fiber], or impalpable powder, are sufficient as the configuration of a carbonaceous ingredient, and it can add the thermoplastics as a binder if needed. As thermoplastics, the copolymer of polyvinylidene fluoride and polyvinylidene fluoride, the copolymer of vinylidene fluoride-hexa FURORO propylene-TERORAFURORO ethylene, thermoplastic polyimide, polyethylene, polypropylene, etc. are mentioned. A crystalline substance or an amorphous oxide etc. which made the subject 13 like the amorphous compound which made the stannic-acid ghost the subject, for example as chalcogen compounds, such as an oxide used as a negative electrode and a sulfide, of a periodic table, 14, and 15 groups is mentioned. Also about these, the carbonaceous ingredient as electric conduction material and the thermoplastics as a binder can be added if needed.

[0025] As a negative-electrode charge collector used by the nonaqueous electrolyte ion cell of this invention, although Cu, nickel, stainless steel, etc. can be used, Cu is desirable at the point of being hard to make a lithium and an alloy especially in a lithium ion battery, and being easy to process it into a thin film. As an approach of making the mixture which contains a negative-electrode active material in this negative-electrode charge collector supporting, it pastes using the approach of carrying out pressurization molding, or a solvent, and the approach of pressing after spreading desiccation on a charge collector, and sticking by pressure is mentioned.

[0026]

[Example] Hereafter, although an example and the example of a comparison explain this invention in detail, this invention is not limited to these examples.

[Explanation of a test method]

[0027] Thickness measuring method of a film: The thickness of the obtained film is JIS. K7130-1992 It followed and measured.

Voidage: The film was cut off for the square of one side of 10cm die length, and weight W (g) and thickness D (cm) were measured. Sample weight was broken by true specific gravity, and it asked for voidage (volume %) from the degree type.

voidage (%) = $100 - \{ (D \times W / \text{true specific gravity}) / 100 \} \times 100$ collapse test method: the side periphery center section of the created cell was compressed up to 1/4 path of a cell with the iron round bar with a diameter of 30mm, and the internal pressure rise was investigated.)

**** test method: It warned from the side face of the created cell, and the temperature rise of a cell was investigated.

[0028] As example 1 polyolefine porous membrane, polyethylene porous membrane (40% of voidage) with a thickness [by TONEN CORP.] of 16 micrometers was used. As a polyethylene terephthalate nonwoven fabric, the polyethylene terephthalate nonwoven fabric (0132-HT-8, 73% of voidage) with a thickness [by Hirose Paper incorporated company] of 20 micrometers was used. The laminating of these was carried out and it used as a separator. The cylindrical rechargeable lithium-ion battery was produced using a graphite as a negative electrode using LiCoO₂ as a positive electrode. The collapse trial and the **** trial were performed to the obtained cell. The result is shown in Table 1. In the

collapse trial of Table 1, as for x, it is shown that the remarkable internal pressure rise was accepted, and O shows ***** in which only the moderate internal pressure rise was accepted. the **** trial of Table 1 -- setting -- x -- ***** -- the remarkable temperature rise was accepted -- being shown -- O -- ***** -- it is shown that only the moderate temperature rise was accepted.

[0029] As example 2 polyolefine porous membrane, polyethylene porous membrane (40% of voidage) with a thickness [by TONEN CORP.] of 16 micrometers was used. As a polyethylene terephthalate nonwoven fabric, the polyethylene terephthalate nonwoven fabric (0132-HT-8H, 54% of voidage) with a thickness [by Hirose Paper incorporated company] of 12 micrometers was used. The laminating of these was carried out and it used as a separator. The cylindrical rechargeable lithium-ion battery was produced using a graphite as a negative electrode using LiCoO₂ as a positive electrode. The collapse trial and the **** trial were performed to the obtained cell. The result is shown in Table 1.

[0030] As example 3 polyolefine porous membrane, polyethylene porous membrane (40% of voidage) with a thickness [by TONEN CORP.] of 16 micrometers was used. As a polyethylene terephthalate nonwoven fabric, the polyethylene terephthalate nonwoven fabric (032-HT-8H, 61% of voidage) with a thickness [by Hirose Paper incorporated company] of 15 micrometers was used. The laminating of these was carried out and it used as a separator. The cylindrical rechargeable lithium-ion battery was produced using a graphite as a negative electrode using LiCoO₂ as a positive electrode. The collapse trial and the **** trial were performed to the obtained cell. The result is shown in Table 1.

[0031] As example 4 polyolefine porous membrane, polyethylene porous membrane (40% of voidage) with a thickness [by TONEN CORP.] of 16 micrometers was used. As a polyethylene terephthalate nonwoven fabric, the polyethylene terephthalate nonwoven fabric (012-HT-8H, 47% of voidage) with a thickness [by Hirose Paper incorporated company] of 11 micrometers was used. The laminating of these was carried out and it used as a separator. The cylindrical rechargeable lithium-ion battery was produced using a graphite as a negative electrode using LiCoO₂ as a positive electrode. The collapse trial and the **** trial were performed to the obtained cell. The result is shown in Table 1.

[0032] As example of comparison 1 separator, the rechargeable lithium-ion battery was produced like the example 1 except using polyethylene porous membrane (40% of voidage) with a thickness [by TONEN CORP.] of 16 micrometers. The collapse trial and the **** trial were performed to the obtained cell. The result is shown in Table 1.

[0033] As example of comparison 2 separator, the rechargeable lithium-ion battery was produced like the example 1 except using polyethylene porous membrane (40% of voidage) with a thickness [by TONEN CORP.] of 25 micrometers. The collapse trial and the **** trial were performed to the obtained cell. The result is shown in Table 1.

[0034]

[Table 1]

	圧壊試験 (15mm/sec)	釘刺試験 (25mm/sec)
実施例 1	○	○
実施例 2	○	○
実施例 3	○	○
実施例 4	○	○
比較例 1	×	×
比較例 2	×	×

[0035]

[Effect of the Invention] By using the separator for rechargeable lithium-ion batteries of this invention, the rechargeable lithium-ion battery whose safety improved further from before is obtained.

[Translation done.]